

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
PARIS  
—

(11) N° de publication : **2 702 774**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **93 02999**

(51) Int Cl<sup>s</sup> : C 11 B 3/16 , 3/06

(12)

## BREVET D'INVENTION

**B1**

(54) RAFFINAGE D'HUILES VÉGÉTALES OU ANIMALES PAR FILTRATION.

(22) Date de dépôt : 16.03.93.

(30) Priorité :

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : CENTRE DE COOPÉRA-  
TION INTERNATIONALE EN RECHERCHE  
AGRONOMIQUE POUR LE DÉVELOPPEMENT  
Établissement public à caractère industriel et  
commercial -FR.

(43) Date de la mise à disposition du public  
de la demande : 23.09.94 Bulletin 94/38.

(45) Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 16.06.95 Bulletin 95/24.

(72) Inventeur(s) : AJANA HAMID - PIOCH DA-  
NIEL - GRAILLE JEAN.

(56) Liste des documents cités dans le rapport  
de recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE

FR 2 702 774 - B1



### Raffinage d'huiles végétales ou animales par filtration.

La présente invention a pour objet un nouveau procédé pour le raffinage des huiles végétales ou animales en vue de l'élimination des impuretés susceptibles d'altérer la qualité de ces huiles ou de gêner les étapes de traitement ultérieures  
5 audit raffinage. Lesdites huiles peuvent être ainsi raffinées pour leur usage à des fins alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques, énergétiques ou autres.

Les huiles brutes d'origine animale ou végétale sont essentiellement constituées de triglycérides. Elles renferment également d'autres constituants qui  
10 doivent être éliminés pendant le processus de raffinage. Il s'agit principalement d'acides gras libres, de phospholipides, de glycolipides, de métaux, de pigments, de substances volatiles influant sur l'odeur et le goût...

La purification traditionnelle des huiles brutes, dénommée raffinage est réalisée en une série d'étapes visant chacune l'élimination de certains des  
15 constituants autres que les glycérides.

A titre d'exemple, citons le procédé classique de raffinage des huiles alimentaires, comme l'huile de soja, qui comporte quatre étapes principales :

- la démulcination ou dégomme qui permet l'élimination des phospholipides ou phosphatides ;
- 20 – la neutralisation ou désacidification (traitement alcalin) qui permet d'éliminer les acides gras libres sous forme de savons ;
- la décoloration ou blanchiment à l'aide de terres décolorantes et/ou de charbon actif; et
- la désodorisation qui permet d'éliminer les substances volatiles  
25 influant sur l'odeur et sur le goût; opération réalisée par entraînement à la vapeur d'eau à une température au moins égale à 180°C et sous pression réduite inférieure ou égale à 3 mm de mercure.

Ce procédé est coûteux en raison du nombre relativement élevé d'opérations mises en oeuvre et des pertes d'huile neutre engendrées à chaque  
30 étape.

En outre, le traitement alcalin pose le problème de l'élimination des savons et la décoloration celui de l'évacuation de l'agent de décoloration utilisé.

Certains auteurs ont écrit qu'en milieu organique apolaire, les phospholipides s'associent en agrégats micellaires dont la taille est supérieure à

celle des triglycérides. Cette propriété a conduit à l'élaboration de techniques de plus en plus perfectionnées de raffinage par ultrafiltration des huiles et corps gras.

Le document EP-A-0 092 439 rappelle dans sa partie introductive l'évolution de la technique à cet égard.

5 Il décrit par ailleurs un procédé perfectionné pour le raffinage d'huiles ou de graisses dans lequel une huile contenant des acides gras libres, en solution dans un solvant apolaire est neutralisée, de préférence par l'addition d'une base, en particulier d'ammoniac (ou ammoniacque) pour saponifier lesdits acides gras libres, puis l'huile ainsi neutralisée et éventuellement additionnée de phospholipides est  
10 fractionnée par ultrafiltration en un perméat contenant une huile d'une pureté convenable dans le solvant et un rétentat contenant notamment les phospholipides.

Ce procédé est particulièrement intéressant, puisqu'il permet d'éliminer non seulement les phospholipides et les acides gras libres, en effectuant ainsi simultanément un dégomme et une désacidification de l'huile brute, mais aussi  
15 les traces de métaux et de savons, ainsi qu'une partie des pigments.

Selon ce procédé de l'art antérieur, l'ultrafiltration est effectuée sur une membrane semi-perméable dont le seuil de coupure est généralement compris entre 10 000 et 300 000 daltons, de préférence entre 25 000 et 100 000 daltons, à une température comprise entre 10°C et 70°C et à une pression comprise entre 2 et  
20 50 bars.

Ce procédé, ainsi que l'ensemble des procédés de raffinage utilisant l'ultrafiltration préconise la mise en solution des huiles brutes dans un solvant apolaire et l'emploi de membranes organiques.

L'utilisation de ces membranes est cependant délicate en raison de leur  
25 fragilité. En outre, la durée de vie de ces membranes est limitée, surtout lorsqu'elles sont en contact avec des milieux relativement agressifs (huiles et solvants). Enfin, les membranes utilisées sont généralement fournies dans un milieu aqueux qui doit être enlevé avant utilisation, ce qui rend leur mise en oeuvre moins aisée.

30 Par ailleurs, l'emploi d'un solvant apolaire, généralement inflammable, impose de sévères conditions de sécurité.

La présente invention a pour but de proposer un nouveau procédé de raffinage des huiles végétales ou animales, simple à mettre en oeuvre et peu coûteux, permettant l'obtention d'une huile d'une pureté convenable.

Il a été découvert, et ceci constitue le fondement de la présente invention qu'il était possible de raffiner les huiles végétales ou animales par simple filtration au travers d'un filtre dont la porosité est comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$ .

Plus précisément, le procédé de raffinage selon l'invention comprend les  
5 trois étapes principales suivantes :

- l'addition aux huiles d'au moins un agent tensioactif et/ou d'au moins un agent susceptible de générer au sein desdites huiles un agent tensioactif ;
- la filtration du mélange (huile + agent(s)) au travers d'un filtre dont la porosité est comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$ , avantageusement entre 1 et 50  $\mu\text{m}$  ;
- 10 - la récupération de filtrats constitués d'huiles à faible teneur en phosphore et de rétentats riches en phospholipides.

On récupère avantageusement des filtrats constitués d'huiles à faible teneur en eau et en phospholipides et des rétentats riches en phospholipides et autres tensioactifs, y compris ceux résultant de l'addition préalable.

15 Le procédé de l'invention se caractérise en ce que le résultat attendu – l'élimination des phospholipides – peut être obtenu par une simple filtration dans la mesure où l'addition aux huiles d'agent(s) adéquat(s), génère des entités renfermant les phospholipides d'une taille supérieure à celles des pores d'un filtre classique.

En cela, le procédé de l'invention est particulièrement avantageux.  
20 L'homme du métier n'ignore pas, en effet, les multiples avantages de la filtration par rapport à l'ultrafiltration. On indiquera notamment ici que la technologie de la filtration, utilisée couramment dans l'industrie alimentaire, est d'une mise en oeuvre incomparablement plus simple et donc moins onéreuse que celle de l'ultrafiltration. Ainsi ;

- 25 - les flux de filtration sont-ils couramment 10 à 100 fois plus grands que ceux d'ultrafiltration ;
- à flux égal, la pression de service pour la filtration est bien inférieure à celle qui doit être appliquée pour l'ultrafiltration ;
- les filtres utilisés en filtration ne nécessitent pas de traitements  
30 préalables contrairement aux membranes d'ultrafiltration. Ils possèdent une capacité de charge élevée, donc une longévité élevée avant colmatage.

Selon l'invention, on a donc découvert de manière surprenante que l'intervention d'agents tensioactifs ou de précurseurs de tels agents au sein d'huiles conduisait à la formation d'entités volumineuses renfermant les phospholipides. A  
35 ce jour, la nature physique exacte de ces entités n'est pas connue. Cependant,

l'homme du métier est capable de déterminer expérimentalement la quantité optimale d'intervention de tels agents.

Lesdits agents tensioactifs, lorsque les huiles sont raffinées à des fins alimentaires, cosmétiques ou pharmaceutiques, sont choisis parmi ceux  
5 compatibles avec les législations sur les produits alimentaires, cosmétiques ou pharmaceutiques.

On n'exclut nullement, l'intervention d'agents non compatibles avec ces législations dans la mesure où les huiles traitées selon l'invention peuvent l'être à des fins purement industrielles. Pour être utilisées à ces fins, par exemple à titre de  
10 carburant ou de lubrifiant, elles subissent éventuellement, après le raffinage de l'invention, un traitement physique et/ou chimique.

On peut notamment utiliser aux fins de l'invention :

- des agents tensioactifs non ioniques tels que des esters de sucre ;
- des savons tels quels ou avantageusement sous forme de pâtes de  
15 neutralisation. Lesdites pâtes sont des sous-produits des procédés de raffinage classiques des huiles brutes ;
- des glycérides partiels (mono- ou di-glycérides), dérivés d'huiles végétales ;
- des phospholipides (ou lécithines) tels quels ou avantageusement sous  
20 forme de rétentat de filtration que l'on recycle ainsi.

Comme précisé ci-dessus, on ajoute donc aux huiles à raffiner une quantité efficace de tels agents tensioactifs dans le but d'éliminer par filtration les phospholipides contenus dans lesdites huiles. Lesdits agents tensioactifs peuvent être générés in-situ par addition d'un précurseur. On sait en effet que certains  
25 agents non tensioactifs peuvent former des composés dotés de propriétés de surface par association et/ou complexation avec des entités moléculaires endogènes. A titre d'exemple, de tels agents non tensioactifs peuvent consister en des amidons, des dextrines, des structures de type couronne tels que des cyclodextrines. Ainsi, selon une variante préférée du procédé de l'invention, on ajoute aux huiles une  
30 base ou tout autre agent neutralisant. Ladite base –précurseur– neutralise au sein desdites huiles les acides gras libres et génère des savons –tensioactifs–.

Selon cette variante préférée, le procédé de l'invention comprend :

- la neutralisation des huiles avec au moins une base appropriée ;
- la filtration desdites huiles neutralisées au travers d'un filtre dont la  
35 porosité est comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$ , avantageusement entre 1 et 50  $\mu\text{m}$  ;

– la récupération de filtrats constitués d'huiles neutres à faible teneur en phosphore et en acides gras libres et de rétentats riches en phospholipides et en savons.

5 Cette variante du procédé de l'invention est particulièrement avantageuse en ce qu'elle permet de se débarrasser simultanément des phospholipides et des acides gras libres ainsi que d'autres espèces moléculaires indésirables (pigments, produits d'oxydation, métaux et d'autres composés polaires).

10 Dans la mesure, où le procédé de l'invention se limite à une démucilagination ou ne comporte qu'une neutralisation partielle, il faudra adjoindre à ses trois étapes principales (addition de tensioactifs – filtration – récupération du filtrat) une étape supplémentaire de désacidification, si l'on souhaite éliminer la totalité des acides gras libres présents initialement dans l'huile.

15 On notera incidemment que la démucilagination selon l'invention permet également d'éliminer les traces de métaux, les savons, les pigments et autres composés polaires. Lesdites impuretés sont piégées dans les entités renfermant les phospholipides.

Selon la variante préférée du procédé, lesdites entités renferment les phospholipides et les savons.

20 Selon cette variante, on a ajouté aux huiles à traiter au moins une base appropriée. Celle-ci est avantageusement choisie parmi les solutions aqueuses de soude, de potasse, d'ammoniaque... et leurs mélanges. On peut également faire intervenir des solides tels que la chaux ou la magnésie. Dans le but d'éliminer tous les acides gras libres, on fera intervenir au moins une quantité stoechiométrique de  
25 ladite base, avantageusement un léger excès de celle-ci par rapport à ladite quantité stoechiométrique, dans le but de déplacer la réaction dans le bon sens. On veillera à ne pas introduire plus d'eau que nécessaire dans le milieu à filtrer.

Le Demandeur a montré qu'avantageusement :

– pour la neutralisation des huiles à filtrer selon l'invention, on ajoute la  
30 quantité stoechiométrique plus 10 % en excès d'une solution aqueuse de base forte (% en poids). Ladite base forte est avantageusement de la soude ;

– pour la neutralisation d'huiles présentant une acidité inférieure à 1 %, on utilise des solutions aqueuses de soude à 30 % en poids et pour la neutralisation d'huiles présentant une acidité supérieure à 1 %, on utilise des solutions aqueuses  
35 de soude à 45 % en poids.

Dans le cadre de la variante préférée du procédé de l'invention, variante selon laquelle l'addition d'au moins un agent tensioactif consiste en la neutralisation des acides gras libres par une base, on peut également faire intervenir avant la filtration d'autres agents tensioactifs et notamment des phospholipides, tels quels ou sous la forme du rétentat de filtration que l'on recycle.

Dans le cas d'huiles difficiles à raffiner, il pourrait s'avérer nécessaire de réitérer la mise en oeuvre du procédé de l'invention, de réaliser successivement des étapes d'addition de tensioactifs et/ou neutralisation et des étapes de filtration pour l'obtention du résultat escompté.

Ainsi, on peut prévoir dans le cadre de l'invention deux étapes successives d'addition de tensioactif(s) et/ou d'agent(s) susceptible(s) de générer des tensioactifs et une double filtration. On peut par exemple souhaiter améliorer le résultat obtenu en renouvelant le cycle addition et/ou neutralisation –filtration ou en effectuant deux cycles "complémentaires" 1/2 addition et/ou neutralisation–filtration.

Selon l'invention, on propose donc de raffiner des huiles animales ou végétales par simple filtration dans la mesure où, avant ladite filtration, on a généré en leur sein des entités d'un volume conséquent renfermant les impuretés à éliminer.

Ladite filtration est mise en oeuvre au travers d'un filtre dont la porosité est comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$ , avantageusement entre 1 et 50  $\mu\text{m}$ .

A l'issue de ladite filtration, on récupère d'une part un filtrat constitué d'huiles à faible teneur en phosphore et un rétentat riche en phospholipides et en tensioactifs (savons, selon la variante préférée).

Le procédé de l'invention –addition de tensioactifs et/ou neutralisation et filtration– est avantageusement mis en oeuvre à une température inférieure ou égale à 40°C. De préférence, il est mis en oeuvre à 20–30°C (température ambiante).

On conçoit que les températures de chacune des étapes ci-dessus puissent être différentes et soient les plus basses possibles pour favoriser les interactions moléculaires comme par exemple la formation de liaisons hydrogènes. Des températures basses limitent par la même occasion la saponification parasite des triglycérides. Il convient toutefois, bien évidemment, que lesdites températures restent supérieures à la température de cristallisation de l'huile traitée. Ainsi

travaillera-t-on à des températures plus élevées avec des huiles obtenues à partir de graisses animales ou d'huiles végétales concrètes.

La filtration des huiles auxquelles on a ajouté selon l'invention au moins un agent adéquat est mise en oeuvre de façon classique. On peut, avant ladite  
5 filtration, ajouter des sels organiques et/ou minéraux au milieu.

Ladite filtration peut notamment être réalisée au travers d'un filtre en papier, d'un filtre métallique ou d'un filtre à base de fibres de verre. Elle peut également être réalisée au travers d'une membrane minérale à base de céramique par exemple, ou organique. Elle peut en fait être réalisée avec tout dispositif de  
10 filtration ou de séparation par filtration (faisant, par exemple, intervenir un médium filtrant).

Une filtration tangentielle peut être préférée.

Il est possible de réaliser ladite filtration au travers d'un filtre en papier ou métallique dont le seuil de coupure est de l'ordre de quelques microns. Des  
15 résultats très satisfaisants ont été obtenus en laboratoire avec des filtres WHATMAN N° 40 et N° 5 présentant respectivement une porosité de 8 et 2,5  $\mu\text{m}$ .

L'homme de l'art sait que l'efficacité de la filtration peut être accrue en utilisant des agents de filtration qui consistent généralement en des minéraux de granulométrie adaptée. L'utilisation de tels agents est prévue dans le cadre de  
20 l'invention.

On optimise ladite filtration en maintenant entre l'amont et l'aval du filtre une différence de pression suffisante pour obtenir un flux satisfaisant sans toutefois endommager le filtre.

Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre avec des huiles sans  
25 solvant ou en solution dans un solvant (miscella).

Avantageusement, il est mis en oeuvre avec des huiles sans solvant : huiles brutes de pression ou huiles brutes extraites par solvant. Dans ce dernier cas, l'extraction peut avoir été mise en oeuvre de façon classique avec de l'hexane, dont on se débarrasse préalablement à la mise en oeuvre du procédé de l'invention.  
30 L'extraction préalable par solvant peut également avoir fait intervenir de l'éthanol, de l'isopropanol ... ou un fluide supercritique. On a découvert, selon l'invention, qu'au sein desdites huiles, même en l'absence de solvant, il y a association des phospholipides avec les autres molécules tensioactives ajoutées ou générées in situ en agrégats de dimension suffisante pour être séparés par filtration (sans utiliser  
35 l'ultrafiltration).



Toutefois, le procédé de l'invention peut également être mis en oeuvre en présence de solvant (hexane, éthanol, isopropanol, acétone, ...) des huiles à raffiner. Dans ledit solvant, l'huile est soluble en toutes proportions (hexane) ou en certaines proportions seulement (isopropanol ...). Avantageusement, ledit solvant  
5 n'intervient pas en très grande quantité. Il peut, par exemple, intervenir favorablement, en faible quantité, pour réduire la viscosité du milieu et encore pour augmenter la taille des agrégats.

Le procédé de l'invention est mis en oeuvre pour le raffinage d'huiles, végétales ou animales, d'origine terrestre ou aquatique.

10 Il est généralement mis en oeuvre pour le raffinage d'huiles brutes, i. e. d'huiles sorties de presse ou résultant directement d'une extraction par solvant.

Lesdites huiles brutes peuvent toutefois, avant d'être raffinées selon l'invention, pour une raison ou une autre, avoir subi un traitement chimique ou physique (centrifugation, par exemple)

15 L'invention concerne, de façon générale, un procédé de démulcination ou dégomme d'huiles végétales ou animales.

Ledit procédé peut être mis en oeuvre pour la purification d'huiles d'amande, d'arachide, de bourrache, de colza, de coprah, de jojoba, de karité, de lin, d'olive, de palme, de poisson, de ricin, de sésame, de soja, de son de riz, de  
20 tournesol, de suif, de saindoux...

Il est avantageusement mis en oeuvre pour le raffinage d'huiles utilisées par l'industrie chimique (telles que le suif, les huiles de palme, de copra,...), par l'industrie alimentaire (telles que le saindoux, le suif, les huiles de soja, de tournesol, de palme, de copra, de colza, d'olive...), par l'industrie cosmétique et  
25 pharmaceutique (telles que les huiles d'amande, de jojoba, de bourrache, d'onagre, de cassis...)...et à des fins énergétiques (telles que les huiles de purghère, de colza).

Le procédé de l'invention, qualifié dans tout le présent texte de raffinage dans la mesure où l'on vise généralement à récupérer une huile purifiée (le filtrat) peut, cela se conçoit aisément, être également mis en oeuvre pour la récupération  
30 de rétentats riches en phospholipides. De tels rétentats peuvent être intéressants en eux-même. On peut par ailleurs les soumettre une nouvelle fois au procédé de l'invention pour les obtenir plus purs.

Le procédé de raffinage selon l'invention consiste plus généralement en un procédé de traitement d'huiles végétales ou animales.

Son intérêt est évident pour l'homme du métier. Il est notamment mis en évidence à l'exemple 4 ci-après

Le procédé de l'invention a été mis en oeuvre avec différentes huiles, en faisant varier les valeurs de certains de ses paramètres.

5 A titre illustratif, on reproduit ci-après certains des résultats obtenus.

#### EXEMPLE 1

On a neutralisé avec de la soude puis filtré selon l'invention des huiles brutes végétales.

10 L'étude de l'influence de la concentration en soude ( $\text{NaOH}$  à x % ; % en poids) a été effectuée en appliquant le procédé à des huiles brutes de soja, de colza, d'olive et de tournesol.

Les conditions opératoires étaient telles que précisées ci-après.

15 La quantité stoechiométrique d'une solution aqueuse de soude ( $\text{NaOH}$  à x %) plus 10 % en excès de cette même solution sont ajoutés à l'huile brute. Le tout est mélangé à  $25^{\circ}\text{C}$  pendant 30 min puis filtré à la même température sur du papier filtre WHATMAN N° 40 ( $8\text{ }\mu\text{m}$ ).

Les caractéristiques des huiles brutes et des huiles raffinées dans les conditions précisées ci-dessus sont données dans le tableau ci-après.

TABLEAU I

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION DE SOUDE SUR L'EFFICACITE  
DU RAFFINAGE PAR FILTRATION D'HUILES BRUTES VEGETALES

5

	P (ppm)	ACIDITE (%)	SAVONS (ppm)	TENEUR EN EAU (%) *
HUILE BRUTE DE SOJA	127	0,78	---	---
Neutralisée avec				
NaOH 30 %	10	0,12	tr**	0,002
NaOH 25 %	9	0,18	tr	0,012
NaOH 20 %	12	0,16	tr	0,013
NaOH 15 %	12	0,16	tr	0,076
NaOH 10 %	19	0,09	tr	0,036
HUILE BRUTE DE COLZA	120	2,42	---	---
Neutralisée avec				
NaOH 45 %	8	0,12	67	0,036
NaOH 40 %	19	0,11	200	0,045
NaOH 35 %	23	0,09	160	0,024
NaOH 30 %	16	0,10	580	0,020
NaOH 25 %	19	0,09	640	0,035
HUILE D'OLIVE VIERGE LAMPANTE	9	5,65	---	---
Neutralisée avec				
NaOH 30 %	0,6	0,16	tr	---
HUILE BRUTE DE TOURNESOL	85	0,64	---	---
Neutralisée avec				
NaOH 30 %	5	0,07	17	0,07

(\*) : teneur en eau et matières volatiles

(\*\*) tr : traces (valeurs inférieures à 15 ppm)

Les huiles de soja et de colza ont des teneurs en phosphore à peu près identiques (127 ppm et 120 ppm) mais elles présentent des acidités nettement différentes (0,78 % et 2,42 %).

10

Le meilleur résultat pour l'huile de soja est obtenu avec NaOH à 30 %. En effet, l'huile obtenue est dégommée (10 ppm de P), neutralisée (acidité = 0,12 %), entièrement dépourvue de savons (traces) et parfaitement sèche (teneur en eau = 0,002 %). Notons que dans le cas du soja, les autres concentrations comprises entre 10 % et 25 % donnent également de bons résultats. Ceci est probablement dû à la faible acidité de cette huile.

Pour l'huile de colza, seule l'utilisation d'une lessive de soude concentrée (NaOH 45 %) permet d'avoir une bonne élimination du phosphore (8 ppm), des acides gras libres (0,12 %), des savons (67 ppm) et de l'humidité (0,036 %); ce qui est très satisfaisant. Dans les autres cas, les savons sont moins bien éliminés.

On peut noter que l'efficacité atteinte est équivalente à celle obtenue par le raffinage classique. Mais ce dernier est effectué à des températures de l'ordre de 60–80°C et fait intervenir beaucoup plus d'étapes : conditionnement à l'acide phosphorique, neutralisation à la soude, centrifugation, un à deux lavages à l'eau, centrifugation et enfin séchage (voir exemple 4).

Signalons également, qu'avant le lavage à l'eau dans le raffinage classique, la teneur en savons est généralement comprise entre 700 et 1 200 ppm et l'humidité entre 0,5 et 0,7 %.

Le tableau I montre l'efficacité du procédé sur deux autres huiles. Dans le cas de l'huile de tournesol, le phosphore est passé de 85 ppm à 5 ppm, l'acidité de 0,64 % à 0,07 %, les savons et l'humidité presque entièrement éliminés (respectivement 17 ppm et 0,07 %).

Malgré l'acidité élevée de l'huile d'olive, une solution de soude à 30 % a été suffisante. Ainsi, l'acidité est tombée à 0,16 % et les savons sont totalement éliminés. Mais, il faut noter que la teneur initiale en phosphore qui est très faible (9 ppm) est passée après filtration à une valeur aussi basse que 0,6 ppm.

## EXEMPLE 2

On a neutralisé avec de la soude puis filtré selon l'invention des huiles brutes végétales.

L'étude de l'influence de la température du procédé a été effectuée en mettant en oeuvre ledit procédé avec des huiles brutes de soja et de colza. Dans cet exemple, les opérations de neutralisation et de filtration ont été effectuées à la même température.

Les conditions opératoires étaient telles que précisées ci-après.

La quantité stoechiométrique d'une solution aqueuse de soude (NaOH à 30 % pour l'huile brute de soja ; NaOH à 45 % pour l'huile brute de colza) plus 10 % en excès de cette même solution sont ajoutés à l'huile brute. Le tout est mélangé à une température de x°C pendant un certain temps (2 min pour l'huile de soja ; 10 min pour l'huile de colza) puis filtré à la même température sur du papier filtre WHATMAN N° 40 (8 µm).

Les caractéristiques des huiles brutes et des huiles raffinées dans les conditions ci-dessus sont données dans le tableau ci-après.

10

TABLEAU II

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR L'EFFICACITE DU RAFFINAGE  
PAR FILTRATION D'HUILES BRUTES VEGETALES

	P (ppm)	ACIDITE (%)	SAVONS (ppm)	TENEUR EN EAU (%)
HUILE BRUTE DE SOJA	136	0,71	---	---
Neutralisée et filtrée à				
40°C	48	0,05	479	0,018
60°C	67	0,09	980	0,015
80°C	116	0,11	1824	0,008
HUILE BRUTE DE COLZA	100	4,3	---	---
Neutralisée et filtrée à				
40°C	14	0,07	114	0,034
60°C	19	0,19	236	0,045
80°C	27	0,29	426	0,098

15

On constate que l'efficacité de la filtration est affectée par l'élévation de la température.

20

Pour les deux huiles, les teneurs des filtrats en phosphore et en savons augmentent avec la température. Cependant, la diminution de l'efficacité du procédé est beaucoup moins importante dans le cas de l'huile de colza que pour l'huile de soja. Cette différence de comportement est due à la durée de neutralisation qui était de 10 min pour l'huile de colza contre 2 min pour l'huile de soja.

Dans le cas du colza, les résultats obtenus à 40°C se rapprochent de ceux obtenus pour cette même huile à 25°C avec une durée de neutralisation allant de 2 à 5 min. En conséquence, le couple durée-vitesse d'agitation pendant la neutralisation est à optimiser en fonction de la température appliquée pendant cette opération.

### EXEMPLE 3

On a mis en oeuvre le procédé de l'invention (neutralisation à la soude et filtration) dans des conditions analogues à celles décrites dans les exemples 1 et 2 (neutralisation à 25°C pendant 30 minutes avec une solution aqueuse de soude à 30% (quantité stoechiométrique + excès de 10%) puis filtration à 25°C), en faisant varier la nature du filtre utilisé pour la filtration.

Les résultats obtenus avec une huile de tournesol et une huile de soja sont reproduits dans le tableau ci-après.

**TABLEAU III**

INFLUENCE DE LA NATURE DU FILTRE SUR L'EFFICACITE DU RAFFINAGE  
PAR FILTRATION D'HUILES BRUTES VEGETALES

	P (ppm)	ACIDITE (%)	SAVONS (ppm)	TENEUR EN EAU (%)
HUILE BRUTE DE TOURNESOL	85	0,64	---	---
Filtrée sur papier WHATMAN N° 40 (8 $\mu$ m)	5	0,07	17	0,07
Filtrée sur papier crépelé industriel (42 $\mu$ m)	7	0,06	163	0,08
HUILE BRUTE DE SOJA	127	0,78	---	---
Filtrée sur filtre lipophile GELMAN ACRO 50 (0,2 $\mu$ m)	14	0,07	tr	---
Filtrée sur papier WHATMAN N° 40 (8 $\mu$ m)	10	0,12	tr	0,002

La filtration de l'huile de tournesol sur du papier industriel, utilisé habituellement pour l'élimination des terres décolorantes lors du raffinage classique des huiles, donne des résultats aussi bons que celle sur filtre WHATMAN N° 40.

- 5 L'utilisation d'un filtre lipophile GELMAN ACRO 50 (0,2  $\mu\text{m}$ ) en PTFE pour la filtration d'une huile de soja n'apporte pas d'amélioration notable comparativement à celle d'un filtre WHATMAN N° 40 (8  $\mu\text{m}$ ).

- 10 Ces expériences sont très significatives et confirment bien que selon le procédé de l'invention, une simple **filtration** est mise en oeuvre. Ladite filtration peut par ailleurs être mise en oeuvre avec des filtres de nature variée.

#### EXEMPLE 4

On a souhaité comparer l'efficacité du procédé de l'invention (variante préférée) par rapport à celle du raffinage classique. On indique ci-après les différentes étapes de chacun desdits procédés :

15

PROCEDE DE L'ART ANTERIEUR	PROCEDE DE L'INVENTION
Chauffage de l'huile à 60–80°C	
Addition de $\text{H}_3\text{PO}_4$ et contactage pendant 15 à 20 min à 60–80°C	
Neutralisation à la soude pendant 1 seconde à 15 min et chauffage à 70–90°C	Neutralisation à la soude pendant 2 à 30 min à température ambiante
Centrifugation	Filtration entre 20 et 40°C
Premier lavage à l'eau chaude (90°C)	
Centrifugation	
Deuxième lavage à l'eau chaude (90°C)	
Centrifugation	
Séchage de l'huile sous pression réduite	
Décoloration	Décoloration
Désodorisation	Désodorisation

Le procédé de l'invention ne comporte que deux étapes à effectuer avant la décoloration, soit donc sept en moins que le raffinage classique.

En effet, le conditionnement acide n'est pas nécessaire et puisque l'élimination du phosphore, des savons et de l'eau est obtenue après filtration, les étapes de lavages, centrifugations et séchage s'avèrent inutiles.

Il apparaît donc que le procédé de l'invention permet un gain de temps et d'énergie très appréciable. De plus, il permet de diminuer les pertes de matière qui sont notamment inhérentes aux étapes de lavage et de centrifugation.

Le tableau IV ci-après montre les résultats obtenus sur une huile brute de soja raffinée selon la méthode classique (telle que présentée ci-dessus) et selon le procédé de l'invention (tel que présenté dans l'exemple 3 avec filtration sur papier filtre WHATMAN N° 40).

TABLEAU IV

RAFFINAGE D'UNE HUILE DE SOJA PAR LE RAFFINAGE CLASSIQUE  
ET PAR LE PROCEDE DE L'INVENTION

	P (ppm)	SAVONS (ppm)	ACIDITE (%)
HUILE BRUTE DE SOJA	127	---	0,72
Raffinage chimique classique	18	131	0,22
Raffinage par filtration	10	tr	0,12

L'huile de soja obtenue par filtration est dépourvue de savons et contient 10 ppm de phosphore et 0,12 % d'humidité alors que le raffinage chimique classique donne après la seconde étape de lavage une huile contenant 18 ppm de phosphore, 131 ppm de savons et 0,22 % d'eau.

Cette comparaison montre l'efficacité du procédé de l'invention par rapport à celle du raffinage classique.



## REVENDEICATIONS

1. Procédé de raffinage d'huiles végétales ou animales, caractérisé en ce qu'il comprend :
  - 5 – l'addition auxdites huiles d'au moins un agent tensioactif et/ou d'au moins un agent susceptible de générer en leur sein un agent tensioactif ;
  - la filtration du mélange au travers d'un filtre dont la porosité est comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$ , avantageusement entre 1 et 50  $\mu\text{m}$  ;
  - la récupération de filtrats constitués d'huiles à faible teneur en
  - 10 phosphore et de rétentats riches en phospholipides.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend :
  - la neutralisation desdites huiles avec au moins une base appropriée ;
  - la filtration desdites huiles neutralisées au travers d'un filtre dont la
  - porosité est comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$  ; avantageusement entre 1 et 50  $\mu\text{m}$  ;
  - 15 – la récupération de filtrats constitués d'huiles neutres à faible teneur en phosphore et en acides gras libres et de rétentats riches en phospholipides et en savons.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que, pour la neutralisation desdites huiles, on ajoute la quantité stoechiométrique plus 10 % en
- 20 excès d'une solution aqueuse de base forte, avantageusement d'une solution aqueuse de soude.
4. Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que, pour la neutralisation d'huiles à acidité inférieure à 1 %, on utilise des solutions aqueuses de soude à 30 % en poids et, pour la neutralisation d'huiles à acidité
- 25 supérieure à 1 %, des solutions aqueuses de soude à 45 % en poids.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre avec addition de phospholipides et/ou avec recyclage du rétentat en amont de la filtration.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en
- 30 ce qu'il comprend deux étapes successives d' addition de tensioactif(s) et/ou d'agent(s) susceptible(s) de générer des tensioactifs.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'addition et/ou neutralisation et filtration sont mises en oeuvre à une température inférieure ou égale à 40°C ; avantageusement à une température
- 35 comprise entre 20 et 30°C.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la filtration est mise en oeuvre au travers d'un filtre en papier, un filtre métallique ou à base de fibres de verre, ou encore au travers d'une membrane minérale ou organique ; avantageusement au travers d'un filtre en papier ou un
- 5 filtre métallique.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre avec des huiles sans solvant ou en solution dans un solvant.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il est mis en
- 10 oeuvre avec des huiles brutes de pression ou des huiles brutes extraites par solvant.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre avec des huiles d'amande, d'arachide, de bourrache, de colza, de coprah, de jojoba, de karité, de lin, d'olive, de palme, de poisson, de ricin, de sésame, de soja, de son de riz, de tournesol, de suif ou de saindoux...

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14 et L.612-17 du code de la propriété intellectuelle;  
articles 40 à 53 du décret n° 79-822 du 19 septembre 1979 modifié

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

Après l'accomplissement de la procédure prévue par les textes rappelés ci-dessus, le brevet est délivré. L'Institut National de la Propriété Industrielle n'est pas habilité, sauf dans le cas d'absence **manifeste** de nouveauté, à en refuser la délivrance. La validité d'un brevet relève exclusivement de l'appréciation des tribunaux.

L'I.N.P.I. doit toutefois annexer à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention. Ce rapport porte sur les revendications figurant au brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

- ☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- ☒ Le demandeur a maintenu les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n' étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- ☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- ☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- ☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

N° d'enregistrement national : 93 02999

N° de publication

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

<b>Référence des documents</b> (avec indication, le cas échéant, des parties pertinentes)	<b>Revendications du brevet concernées</b>
EP-A-0 348 004 (UNILEVER NV) page 3, ligne 36 - ligne 45; revendications 1-3 et 11; exp. 2,3,6,7	1a3, 5a11
DE-A-33 12 573 (ASAHI KASEI KOGYO KK/THE NISSHIN OIL MILLS LTD) page 10, alinéa 3; revendication 1; exemple 3 page 13 - page 15	1,3,4, 6a11
EP-A-0 092 439 (UNILEVER NV) page 7, ligne 32 - page 8, ligne 7; revendications 1-4,6,7, 12,15-20,24,25 ; page 5, alinéa 3; exemple 13	1a5, 7a11
EP-A-0 320 050 (FRYSAFE DRIJFHOLT BV) revendications 3-5,7	1,8,11
DATABASE WPI Week 7730, 1977 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 77-53198 & JP-A-52 071 509 (ASSAHI DENKA KOGYO) 15 juin 1977 abrégé	1a4, 9a11
DATABASE WPI Week 8535, 1985 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-213205 & JP-A-60 135 483 (NGK INSULATORS KK) 18 juillet 1985 abrégé	1
-----	

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL**

N E A N T

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

<b>Référence des documents</b> (avec indication, le cas échéant, des parties pertinentes)	<b>Revendications du brevet concernées</b>
N E A N T	